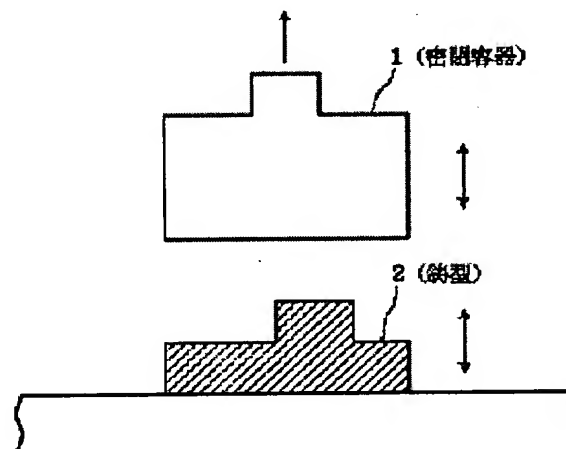


COMPONENT FOR MAKING MOLD AND MOLD MANUFACTURE**BEST AVAILABLE COPY****Publication number:** JP11129054**Publication date:** 1999-05-18**Inventor:** ITO TOMOYUKI; MIYASHITA YUJI; HIROHASHI TOSHIO; OKUBO AKIHIRO**Applicant:** GUNEI KAGAKU KOGYO KK**Classification:****- international:** **B22C1/10; B22C1/22; B22C1/26; B22C9/02; B22C9/12; B22C1/00; B22C1/16; B22C9/00; B22C9/02; (IPC1-7): B22C1/26; B22C1/10; B22C1/22; B22C9/02; B22C9/12****- european:****Application number:** JP19970314499 19971030**Priority number(s):** JP19970314499 19971030

Report a data error here

Abstract of JP11129054

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a mixed sand of a high mold strength or moisture tolerance and a mold manufacturing method using the mixed sand. **SOLUTION:** The component for making a mold comprises; a water-soluble saccharide wherein an equivalent dextrose obtained from a hydrolysis process of natural oligosaccharide and/or a starch is 10-50 against 100 weight portion of an aggregate composed of a silica sand, zirconic sand and the like, or a water-soluble saccharide, molecular weight of which is equivalent to a starch hydrolysis obtainable from a hydrolysis process of a natural high polymer saccharide, and one or more acid-hardening resins of a water-soluble phenol resin, urea resin, melamine resin and furore resin. 0.5-10 weight portion of a water-soluble coking additive, wherein a weight ratio of a water soluble saccharide: an acid hardening resin = 50:50-95:5, and a solid concentration is 20-75 weight %, and an acid, whose acid dissociation constant $K_a = 1 \times 10^{-5}$ or more are added 1-30 weight portion against 100 weight portion of the acid hardening resin. The above mold making component is filled in a mold model and dry hardened by a dried gas such as an air or the like, or is dried by removing a water from the die by decompression.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-129054

(43)公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 2 2 C 1/26
1/10
1/22B 2 2 C 1/26
1/10
1/22D
E
B
C

審査請求 未請求 請求項の数25 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-314499

(22)出願日 平成9年(1997)10月30日

(71)出願人 000165000

群栄化学工業株式会社

群馬県高崎市宿大類町700番地

(72)発明者 伊藤 智幸

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(72)発明者 宮下 雄次

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(72)発明者 広橋 利夫

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 下山 富士男

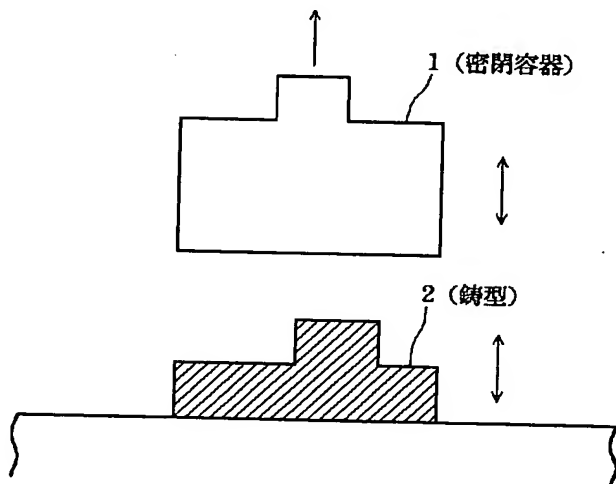
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鋳型造型用組成物及び鋳型造型方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】高い鋳型強度や耐湿性を有する混練砂及びこれを用いた鋳型の造型方法を提供する。

【解決手段】珪砂、ジルコン砂等の骨材100重量部に対して、天然の少糖類及び／又は澱粉を加水分解して得られるデキストロース当量が10～50の水溶性糖類、又は天然の高分子糖類を加水分解して得られる前記澱粉加水分解物相当分子量の水溶性糖類と水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂の1種以上の酸硬化性樹脂から成り、水溶性糖類：酸硬化性樹脂＝50：50～95：5の重量比であり、それらの固形分濃度が20～75重量%の水溶性である粘結剤を0.5～10重量部と酸の解離定数が $K_a = 1 \times 10^{-5}$ 以上の酸を酸硬化性樹脂100重量部に対して1～30重量部添加混合して得られた鋳型造型用組成物。これを鋳型模型内に充填し、空気等の、乾燥気体にて乾燥硬化させるか、若しくは減圧により鋳型中の水分を除去し乾燥させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】珪砂、ジルコン砂、オリビン砂、クロマイ
ト砂、アルミナ砂、ムライト砂の 1 種または 2 種以上の
骨材と、該骨材 100 重量部に対して、天然の少糖類及
び／又は澱粉を加水分解して得られるデキストロース当
量が 10～50 の水溶性糖類、又は天然の高分子糖類を
加水分解して得られる前記澱粉加水分解物相当分子量の
水溶性糖類と水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メ
ラミン樹脂、フラン樹脂の 1 種または 2 種以上の酸硬化
性樹脂から成り、それらの固形分重量比が水溶性糖類：
酸硬化性樹脂＝50：50～95：5であり、更にそれ
らの固形分濃度が 20～75 重量％の水溶性である粘結
剤を 0.5～10 重量部と酸硬化させるための酸の解離
定数が $K_a = 1 \times 10^{-5}$ 以上の無機酸または有機酸を酸
硬化性樹脂 100 重量部に対して 1～30 重量部添加混
合して得られることを特徴とする鑄型造型用組成物。

【請求項 2】前記粘結剤中の糖組成が、単糖類が固形分
換算で 1 重量％以下、2 糖類が 5 重量％以下、3 糖類が
5～25 重量％、4 糖類が 3～15 重量％、5 糖類が 3
～20 重量％、6 糖類が 3～25 重量％、7 糖類以上が
35 重量％以上の水溶性の糖類であることを特徴とする
請求項 1 記載の鑄型造型用組成物。

【請求項 3】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分 100 重
量部に対して、補助剤として多糖類、蛋白質、ポリビ
ニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、酢酸ビニル樹脂
のうち少なくとも 1 種類を固形分で 1～30 重量部含む
ことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の鑄型造型用組成
物。

【請求項 4】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分 100 重
量部に対して、シランカップリング剤 0.1～5 重量部
含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に
記載の鑄型造型用組成物。

【請求項 5】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分 100 重
量部に対して、界面活性剤 0.01～5 重量部含むこと
を特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の鑄
型造型用組成物。

【請求項 6】珪砂、ジルコン砂、オリビン砂、クロマイ
ト砂、アルミナ砂、ムライト砂の 1 種または 2 種以上の
骨材と、該骨材 100 重量部に対して、天然の少糖類及
び／又は澱粉を加水分解して得られるデキストロース当
量が 10～50 の水溶性糖類、又は天然の高分子糖類を
加水分解して得られる前記澱粉加水分解物相当分子量の
水溶性糖類と水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メ
ラミン樹脂、フラン樹脂の 1 種または 2 種以上の酸硬化
性樹脂から成り、それらの固形分重量比が水溶性糖類：
酸硬化性樹脂＝50：50～95：5であり、更にそれ
らの固形分濃度が 20～75 重量％の水溶性である粘結
剤を 0.5～10 重量部と酸硬化させるための酸の解離
定数が $K_a = 1 \times 10^{-5}$ 以上の無機酸または有機酸を酸
硬化性樹脂 100 重量部に対して 1～30 重量部添加混

合して得られた鑄型造型用組成物を、鑄型模型内に充填
し、次いで強制的に空気、 CO_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、
及び N_2 の 1 種または 2 種以上の乾燥気体にて乾燥硬化
させることを特徴とする鑄型造型方法。

【請求項 7】前記粘結剤中の糖組成が、単糖類が固形分
換算で 1 重量％以下、2 糖類が 5 重量％以下、3 糖類が
5～25 重量％、4 糖類が 3～15 重量％、5 糖類が 3
～20 重量％、6 糖類が 3～25 重量％、7 糖類以上が
35 重量％以上の水溶性の糖類であることを特徴とする
請求項 6 記載の鑄型造型方法。

【請求項 8】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分 100 重
量部に対して、補助剤として多糖類、蛋白質、ポリビ
ニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、酢酸ビニル樹脂
のうち少なくとも 1 種類を固形分で 1～30 重量部含む
ことを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の鑄型造型方法。

【請求項 9】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分 100 重
量部に対して、シランカップリング剤 0.1～5 重量部
含むことを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項に
記載の鑄型造型方法。

【請求項 10】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分 100
重量部に対して、界面活性剤 0.01～5 重量部含むこ
とを特徴とする請求項 6 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の
鑄型造型用組成物。

【請求項 11】珪砂、ジルコン砂、オリビン砂、クロマ
イト砂、アルミナ砂、ムライト砂の 1 種または 2 種以上
の骨材と、当該骨材 100 重量部に対して、天然の少糖
類及び／又は澱粉を加水分解して得られるデキストロ
ース当量が 10～50 の水溶性糖類、又は天然の高分子糖
類を加水分解して得られるデキストロース当量の水溶性
糖類と水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン
樹脂、フラン樹脂の 1 種または 2 種以上の酸硬化性樹脂
から成り、それらの固形分重量比が水溶性糖：酸硬化性
樹脂＝50：50～95：5であり、更にそれらの固形
分濃度が 20～75 重量％の水溶性である粘結剤を 0.
5～10 重量部と酸硬化させるための酸の解離定数が $K_a = 1 \times 10^{-5}$ 以上の無機酸または有機酸を酸硬化性樹
脂 100 重量部に対して 1～30 重量部添加混合して得
られた鑄型造型用組成物を、鑄型模型内に充填した後強
制的に乾燥硬化させる方法において、温度 0～80℃の
乾燥気体を該模型内に圧力 4.9～390 kPa にて通
気し或いは前記圧力にて通気と同時に 1.33～101
kPa の減圧にて吸引することを特徴とする鑄型造型方
法。

【請求項 12】前記粘結剤中の糖組成が、単糖類が固形
分換算で 1 重量％以下、2 糖類が 5 重量％以下、3 糖類
が 5～25 重量％、4 糖類が 3～15 重量％、5 糖類が
3～20 重量％、6 糖類が 3～25 重量％、7 糖類以上
が 35 重量％以上の水溶性の糖類であることを特徴とす
る請求項 11 記載の鑄型造型方法。

【請求項 13】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分 100

重量部に対して、補助剤として多糖類、蛋白質、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、酢酸ビニル樹脂のうち少なくとも1種類を固形分で1~30重量部含むことを特徴とする請求項11又は12記載の鋳型造型方法。

【請求項14】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分100重量部に対して、シランカップリング剤0.1~5重量部を含むことを特徴とする請求項11乃至13のいずれか1項に記載の鋳型造型方法。

【請求項15】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分100重量部に対して、界面活性剤0.01~5重量部を含むことを特徴とする請求項11乃至14のいずれか1項に記載の鋳型造型方法。

【請求項16】珪砂、ジルコン砂、オリビン砂、クロマイト砂、アルミナ砂、ムライト砂の1種または2種以上の骨材と、当該骨材100重量部に対して、天然の少糖類及び/又は澱粉を加水分解して得られるデキストロス当量が10~50の水溶性糖類、又は天然の高分子糖類を加水分解して得られる前記澱粉加水分解物相当分子量的の水溶性糖類と水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂の1種または2種以上の酸硬化性樹脂から成り、それらの固形分重量比が水溶性糖類：酸硬化性樹脂=50：50~95：5であり、更にそれらの固形分濃度が20~75重量%の水溶性である粘結剤を0.5~10重量部と酸硬化させるための酸の解離定数が $K_a = 1 \times 10^{-5}$ 以上の無機酸または有機酸を酸硬化性樹脂100重量部に対して1~30重量部添加混合して得られた鋳型造型用組成物を、鋳型模型内に充填した後強制的に乾燥硬化させる方法において、温度80~400℃の乾燥気体を該模型内に圧力4.9~390kPaにて通気し、あるいは前記圧力にて通気と同時に1.33~101kPaの減圧にて吸引した後、温度50℃以下の乾燥気体を前記圧力で通気し、急冷することを特徴とする鋳型造型方法。

【請求項17】前記粘結剤中の糖組成が、単糖類が固形分換算で1重量%以下、2糖類が5重量%以下、3糖類が5~25重量%、4糖類が3~15重量%、5糖類が3~20重量%、6糖類が3~25重量%、7糖類以上が35重量%以上の水溶性の糖類であることを特徴とする請求項16記載の鋳型造型方法。

【請求項18】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分100重量部に対して、補助剤として多糖類、蛋白質、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、酢酸ビニル樹脂のうち少なくとも1種類を固形分で1~30重量部含むことを特徴とする請求項16又は17記載の鋳型造型方法。

【請求項19】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分100重量部に対して、シランカップリング剤0.1~5重量部を含むことを特徴とする請求項16乃至18のいずれか1項に記載の鋳型造型方法。

【請求項20】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分100重量部に対して、界面活性剤0.01~5重量部を含むことを特徴とする請求項16乃至19のいずれか1項に記載の鋳型造型方法。

【請求項21】珪砂、ジルコン砂、オリビン砂、クロマイト砂、アルミナ砂、ムライト砂の1種または2種以上の骨材と、当該骨材100重量部に対して、天然の少糖類及び/又は澱粉を加水分解して得られるデキストロス当量が10~50の水溶性糖類、又は天然の高分子糖類を加水分解して得られる前記澱粉加水分解物相当分子量的の水溶性糖類と水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂の1種または2種以上の酸硬化性樹脂から成り、それらの固形分重量比が水溶性糖類：酸硬化性樹脂=50：50~95：5であり、更にそれらの固形分濃度が20~75重量%の水溶性である粘結剤を0.5~10重量部と酸硬化させるための酸の解離定数が $K_a = 1 \times 10^{-5}$ 以上の無機酸または有機酸を酸硬化性樹脂100重量部に対して1~30重量部添加混合して得られた鋳型造型用組成物を、鋳型模型内に充填した後強制的に乾燥硬化させる方法において、該鋳型造型用組成物を密閉容器内に収めた後、容器内の圧力を48kPa以下に保持し、鋳型中の水分を強制的に除去し、乾燥硬化することを特徴とする鋳型造型方法。

【請求項22】前記粘結剤中の糖組成が、単糖類が固形分換算で1重量%以下、2糖類が5重量%以下、3糖類が5~25重量%、4糖類が3~15重量%、5糖類が3~20重量%、6糖類が3~25重量%、7糖類以上が35重量%以上の水溶性の糖類であることを特徴とする請求項21記載の鋳型造型方法。

【請求項23】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分100重量部に対して、補助剤として多糖類、蛋白質、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、酢酸ビニル樹脂のうち少なくとも1種類を固形分で1~30重量部含むことを特徴とする請求項21又は22記載の鋳型造型方法。

【請求項24】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分100重量部に対して、シランカップリング剤0.1~5重量部を含むことを特徴とする請求項21乃至23のいずれか1項に記載の鋳型造型方法。

【請求項25】前記粘結剤に、該粘結剤の固形分100重量部に対して、界面活性剤0.01~5重量部を含むことを特徴とする請求項21乃至24のいずれか1項に記載の鋳型造型方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、高強度で耐湿性に優れ、臭気の非常に少ない鋳型を得るための鋳型造型用組成物、更に高い接着強度や耐湿性を付与する糖組成を有する水溶性の糖類を主たる成分とし、また酸硬化性樹脂及び酸性触媒を含む粘結剤（以下「オリゴ粘結剤A」と呼称する）を用いた混練砂及びこれを乾燥硬化させる鋳

型の造型方法に関する。

【従来の技術】 鋳型の造型方法には種々の方法があり、これに使われる粘結剤も多岐にわたるが、大別して無機粘結剤と有機粘結剤になる。無機粘結剤を用いる造型方法としては、主に、珪酸塩をフェロシリコン（Nプロセス）、ダイカルシウムシリケート（ダイカル法）あるいは CO_2 ガスで硬化させる方法などがある。珪酸塩を用いた鋳型は鋳造後の崩壊性の悪さ及び多量の廃棄物を発生するなどの欠点がある。有機粘結剤を用いる造型方法としては、シェルモールド法のような熱硬化性鋳型、フuran樹脂やフェノール樹脂を酸あるいはエステルを用いて硬化させる常温硬化性鋳型、またウレタン樹脂あるいはフェノール樹脂をアミンガス、エステルガスあるいは CO_2 ガスで硬化させるガス硬化性鋳型等の造型方法がある。これらの有機粘結剤を用いる鋳型造型時においてはホルムアルデヒド等の臭気の発生や有機溶剤、毒性のある硬化剤あるいは触媒の使用による作業環境の悪化等の欠点がある。更にこれらは注湯時において粘結剤、有機溶剤、硬化剤、触媒及び粘結剤の硬化物が熱分解して種々の有害ガスや臭気を発生させ工場内作業環境及び工場周辺の外部環境を悪化させる欠点がある。一方、これら無機粘結剤及び有機粘結剤の上記の様な欠点のない粘結剤としては天然物及び天然物由来のデキストリン等を用いた水溶性糊粘結剤を用いる技術がある（特開昭52-120225号公報、特開昭59-76642号公報、特公平3-21254号公報）。しかしながら、実用に供する鋳型の強度を得るには多量の水溶性糊粘結剤を必要とし、実用的でない。また水溶性糊粘結剤を用いた鋳型は、鋳型造型後大気中の水分の吸湿による鋳型の強度劣化が著しいために、造型後すぐに注湯せねばならないという作業工程上の制約がある。更にこれらの水溶性糊粘結剤を水溶液で保存する場合、微生物などによる腐敗が起こり易く、貯蔵安定性、衛生上の欠点がある。

【発明が解決しようとする課題】 このような無機粘結剤の崩壊性や廃砂の問題及び従来の水溶性糊粘結剤や有機粘結剤の鋳型強度不足や保存安定性、作業環境や外部環境への悪影響等の欠点を解消した鋳型を得るべく鋭意研究した結果、水溶性の糖類、特に糖組成を制限させたオリゴ糖と水溶性の酸硬化性樹脂及び酸性触媒を必須成分とし、補助剤、シランカップリング剤及び界面活性剤を含むオリゴ粘結剤Aを用いることにより易崩壊性で砂再生も容易であり、鋳型強度や保存安定性に優れ、かつ有害な臭気発生による作業環境の悪化のない鋳型を得ることに成功し、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】 本発明を更に詳細に説明する。本発明に用いられる骨材としては珪砂、ジルコン砂、オリビン砂、クロマイト砂、アルミナ砂、ムライト砂等がある。骨材100重量部に対して固形分濃度20～75重量%のオリゴ粘結剤Aを0.5～10重量部、及び酸性触媒を該オリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固

形分100重量部に対して0.1～30重量部添加、混練して得られる鋳型造型用組成物を提供することが本発明の目的の一つである。更にもう1つの目的は該鋳型造型用組成物を所望の模型に充填し、これを乾燥して硬化させ鋳型を造型する方法を提供することである。この乾燥方法を更に詳しく述べると、模型の上部、下部あるいは側部のいずれかの部分より圧力4.9～390kPaにて温度0～400℃の乾燥気体を通気し、水分を強制的に除去する。このとき同時に、乾燥気体の送風口と反対側の部分より減圧にして強制乾燥を行うと更に効果的であり、短時間で鋳型を硬化させることができる。更に80℃以上の熱風乾燥を行った場合、温度50℃以下の乾燥気体を上記の圧力と同じ条件にて鋳型内に通気し、鋳型の冷却を行う。このとき強制乾燥時と同様に、同時に減圧にて鋳型の冷却を行うとさらに効果的である。乾燥の際に高周波、マイクロ波などによる誘電加熱を用いることも可能である。ただし、この場合も例えば空気を通気し水分を強制的に外部に排出させる必要がある。尚、この時乾燥用気体として空気以外に CO_2 、He、Ne、Ar、 N_2 も使用できることは自明である。また本発明の鋳型造型方法は減圧のみによる乾燥も可能である。その場合オリゴ粘結剤Aを用いて得られる混練砂を鋳型に充填し、該鋳型を密閉容器内に収めた後、真空ポンプにて真空箱内の圧力を48.0kPa以下として、鋳型中の水分を強制除去する。真空箱内の圧力は鋳型内の水分が除去されるまで48.0kPa以下を保持し、乾燥硬化後大気圧（101.3kPa）に戻した後鋳型を取り出す。鋳型を密閉容器内に収め真空乾燥する方法には、図1に示すように、密閉容器（真空箱）1又は鋳型2が図中の矢印のように上下に移動する上下式、又は図2に示すように、鋳型2が図中の矢印のように左右に移動するスライド式、更には図3に示すように、密閉容器（真空箱）1の上部が多孔板3になっておりその上に鋳型2を置き、鋳型2の周囲を気密可撓膜4で覆い真空とする定置式などがある。本発明に用いられる水溶性糖としては、詳しく後述するが、天然の少糖類及び／または澱粉を酸又は酵素を用いて加水分解して得られるデキストロース当量（以下DEと略す）が10～50の糖類又は天然の高分子糖類を加水分解して得られる前記澱粉加水分解物相当分の水溶性糖類を言う。更に好ましくは単糖類が固形分換算で1重量%以下、2糖類が5重量%以下、3糖類が5～25重量%、4糖類が3～15重量%、5糖類が3～20重量%、6糖類が3～25重量%、7糖類以上が35重量%以上の糖組成をもつ水溶性糖類である。ここで、上記水溶性糖類の組成を外れた、特にDEが10未満の糖類又は同等分子量の高分子糖類を加水分解して得られる水溶性糖類を用いた場合には、水に対する溶解度が低く、水溶液とするのに多量の水を必要とし、鋳型の乾燥工程において長時間を要することとなる。また、水に溶解したときの粘性も高く、砂との

混練性が悪くなり、更には得られる混練砂の流動性も悪くなる。また、DEが50より大きい糖類又は同等分子量の高分子糖類を加水分解して得られる水溶性糖類、即ち単糖を多く含む水溶性糖類を用いた場合には、水溶性及び水溶液の粘度の点では問題ないが、乾燥硬化後の高い鑄型強度が得られない。また、耐湿性も劣り、鑄型の保存安定性が悪くなる等の欠点があり、粘結剤として適さない。すなわち単糖を多く含む粘結剤ではこの傾向が強く現れる。一方、DEが10～50の水溶性糖類又は同等分子量の高分子糖類を加水分解して得られる水溶性糖類、特に単糖類が固形分換算で1重量%以下、2糖類が5重量%以下、3糖類が5～25重量%、4糖類が3～15重量%、5糖類が3～20重量%、6糖類が3～25重量%、7糖類以上が35重量%以上の糖組成をもつ水溶性糖類を粘結剤として用いた場合には、水溶液とすることも容易であり、その水溶液の粘度は低いため、砂との混練性も良く、得られる混練砂（すなわち鑄造型用組成物）の流動性も良い。また、実用的に充分高い鑄型強度を得ることができる。本発明におけるオリゴ粘結剤Aは、上述の粘結剤としての水溶性糖類の長所を維持しつつ、水溶性糖類の微生物による腐敗を防止し、また、注湯時のアルミニウムあるいは鉄の溶湯が凝固するまでの間の鑄型の形状保持に関わる熱間強度を維持するため、水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂の酸硬化性樹脂の少なくとも1種類を必須の成分として含む。オリゴ粘結剤Aには補助剤として多糖類や蛋白質、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、酢酸ビニル樹脂等の水溶性高分子を併用することも効果的である。更にオリゴ粘結剤Aにはシランカップリング剤や界面活性剤を添加することにより、鑄型のより高い常態強度とより優れた保存安定性を得ることができる。本発明におけるオリゴ粘結剤Aの固形分濃度は20～75重量%であり、好ましくは30～65重量%である。固形分濃度が75重量%を超える濃度では、オリゴ粘結剤Aの粘度が高くなり、骨材と粘結剤の充分な混練が困難になるとともに、混練砂の流動性が悪くなる。一方、固形分量が20重量%未満では水分量が多く鑄型の乾燥に時間がかかるばかりでなく、実用に供し得る鑄型強度が得られない。またオリゴ粘結剤中Aの必須成分である水溶性糖類と水溶性の酸硬化性樹脂との配合割合は、上記固形分のうち水溶性糖類が50～95重量%である。固形分中の水溶性糖類の配合量が95重量%を超える濃度では、水溶性の酸硬化性樹脂の割合が少なく、酸硬化性樹脂の持つ鑄型強度及び耐湿性への効果が小さく、また腐敗を防止する防菌効果も低下する。また50重量%未満では、上記の水溶性糖類が持つ本来の長所を充分に発揮できなくなり、逆に水溶性の酸硬化性樹脂の割合が大きくなるため、例えば粘結剤の粘度の増加、注湯時の臭気の発生による作業環境の悪化等をもたらす。更に酸硬化性樹脂の硬化触媒としての酸が必要で

あり、例えば塩酸、硫酸等の無機酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、ギ酸、酢酸等の有機酸であり、酸の解離定数が $K_a = 1 \times 10^{-5}$ 以上の酸性触媒であれば特に限定されるものではない。通常酸硬化性樹脂は常温にて酸添加により硬化する。更に、80℃以上の熱風を使用した場合、熱風の熱による熱エネルギーも加わって、硬化が非常に効率的に進むため、短い時間で硬化が完了し、高い鑄型強度が得られる。本発明のオリゴ粘結剤Aに用いられる水溶性糖類としては、天然に存在するもの、または天然に存在する多糖類を酸又は酵素を用いて加水分解して得られる糖類であり、例えば原料として、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、トウモロコシ澱粉、ハイアミローストウモロコシ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、小麦澱粉、タピオカ澱粉、サゴ澱粉等の澱粉質、セルロース質、キチン、マンナン、ヒアルロン酸、ペクチン等の炭水化物であれば特に限定するものではない。また、これらの炭水化物の加水分解も、硫酸や塩酸などの強酸や酢酸などの弱酸等、酸性触媒による方法や、 α -アミラーゼに代表される酵素を触媒とする方法、更にこれらの組み合わせなど炭水化物を加水分解する方法であれば特に限定するものではない。尚この加水分解の程度はDEが10～50又は同等分子量の高分子糖類を加水分解して得られる水溶性糖類でよく、より望ましくは15～30である。これら加水分解物から目的とすると組成物を得るには、例えばスチレン-ジビニルベンゼンスルホン酸共重合体樹脂のNa⁺型イオン交換樹脂を用いることに代表されるクロマト分離や酵母処理による低分子糖（単糖～3糖）の除去、更にグルコースオキシダーゼ処理によるグルコース分の除去等、その固形物中の組成が、単糖類が固形分換算で1重量%以下、2糖類が5重量%以下、3糖類が5～25重量%、4糖類が3～15重量%、5糖類が3～20重量%、6糖類が3～25重量%、7糖類以上が35重量%以上になるような分子量の分布制御が可能な方法であれば特に限定するものではない。このようにして得られた糖組成物は、常法により精製を行い、必要に応じて濃縮を行い所望の濃度の溶液とすることができる。さらに乾燥を行い粉末として長期保存することも可能である。本発明の粘結剤の必須成分の1つとして、水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂及びフラン樹脂の酸硬化性樹脂を用いる。水溶性フェノール樹脂としては、レゾール型水溶性フェノール樹脂が一般的に用いる事ができる。これらのフェノール樹脂はフェノール類とアルデヒド類とを、アルカリまたは酸触媒存在下で縮合させて得られるものである。フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールH、クミルフェノール、ノニルフェノール、イソプロペニルフェノール精製残渣、ビスフェノールA精製残渣、ビスフェノールF精製残渣、ブチルフェノール、フェニルフェノール、エチ

ルフェノール、オクチルフェノール、アミルフェノール、ナフトール、カテコール、ハイドロキノン、ピロガロールあるいはこれらの置換体を含めたフェノール類が挙げられる。アルデヒド類としてはホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラール、 α -ポリオキシメチレン、アセトアルデヒド等があるがこれらに限定されるものではない。またこれらフェノール類とアルデヒド類とを縮合させる触媒としては、シュウ酸、塩酸、硫酸等の酸性物質及び有機酸金属塩、または水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物あるいはアルカリ土類金属の水酸化物等がある。その他の水溶性の酸硬化性樹脂としては、尿素、メチロール尿素、ジメチロール尿素、ジヒドロキシエチレン尿素を主成分とする尿素樹脂、メラミンと前述のアルデヒド類とをアルカリまたは酸を触媒として反応させて得られるメラミン樹脂、あるいはフルフリルアルコール樹脂、フルフリルアルコール・フルフラール共縮合樹脂、フルフリルアルコール・尿素共縮合樹脂、フルフリルアルコール・フェノール共縮合樹脂、フルフラール・フェノール共縮合樹脂などを用いることができる。上記水溶性のフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂は、酸性触媒存在のもと熱風乾燥時あるいは誘電加熱により急激に高分子化又は水溶性糖類との架橋反応により、鑄型強度の向上、注湯時の熱間強度の向上、鑄型の耐湿性の向上による鑄型保存安定性向上に効果があり、また粘結剤自体の微生物などの影響による腐敗防止に効果がある。また、補助剤としての多糖類、蛋白質、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、酢酸ビニル樹脂のような水溶性高分子は水溶性糖類に比較して水に対する溶解度が低いために水溶性糖類より乾燥速度が速く、乾燥後には分離して強固な膜を形成する。この皮膜は水溶性糖類に比較して耐湿性に優れているため、オリゴ粘結剤に添加した場合、鑄型の耐湿性が向上する。多糖類とは、植物性あるいは動物性の単純多糖類及び複合多糖類をいう。例えば、澱粉、化工澱粉、デキストリン、セルロース、化工されたセルロース、デキストラン、レバン、アルギン酸類、ペクチン、ヘミセルロース、グルコマンナン、ガラクトマンナン、植物ゴム、ヒアルロン酸等である。蛋白質とは、ペプチドを含む植物性あるいは動物性の蛋白質をいう。例えば、大豆蛋白、小麦蛋白、その他豆類、穀物類の蛋白質、カゼイン、アルブミン、コラーゲン、ヘモグロビン等動物、菌類由来の蛋白質をいう。またこれらの蛋白質には植物及び動物、菌類由来の酵素類も含まれる。ポリビニールアルコールには、完全鹼化物、中間鹼化物、部分鹼化物のポリビニールアルコールを含み、重合度200~300程度のものが好ましい。また変性されたポリビニールアルコールも含まれる。酢酸ビニル樹脂では、溶液型又はエマルジョン型の酢酸ビニル樹脂がよく、場合により塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硝酸ジルコニル等の金属

塩を含み耐湿性の向上された酢酸ビニル樹脂も含まれる。これらの補助剤は、オリゴ粘結剤Aにその固形分100重量部に対して固形分で1~30重量部使用することができる。また、これらの補助剤はオリゴ粘結剤Aに加えて溶液とすることなく、オリゴ粘結剤Aと骨材の混練時に添加して使用することもできる。また、本発明におけるオリゴ粘結剤Aには、シランカップリング剤や界面活性剤を併用することにより、より一層混練砂の流動性及び鑄型の強度を向上させることができる。シランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-グリシジル-N,N'-ビス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン等を使用することができる。上記のシランカップリング剤は、オリゴ粘結剤Aにその固形分100重量部に対して0.1~5重量部添加することが好ましい。本発明において用いられる界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などが使用可能であり、界面活性剤としては特に限定されない。これらの界面活性剤は、粘結剤と骨材との濡れ性を改善する効果がある。模型に充填する際の混練砂の流動性も向上する。流動性の向上により、鑄型の充填密度が向上し高い鑄型強度が得られるとともに、表面の優れた鑄型を得ることができる。界面活性剤の配合量は、オリゴ粘結剤Aの固形分100重量部に対して0.01~5重量部が好ましい。

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明に係る鑄型造型用組成物及び鑄型造型法を更に詳しく説明する。但し、本発明は下記実施例に限定されることなく、その要旨の範囲内で種々変形実施が可能である。

1. 酸硬化性樹脂の種類、添加比率及び酸性触媒の種類を変えての比較評価実施例

【実施例1】水分13%のトウモロコシ澱粉を固形分で30重量%の水懸濁液になるように調整する。水酸化カルシウムを用いpHを6.2とする。対澱粉固形分当たり0.1重量%の α -アミラーゼ(ターマミル、ノボノルディスクインダストリー社製)を添加し、107℃にて5分間加熱処理し澱粉液化液を得る。更にこの液化液を90℃で1時間処理後、稀酸添加により酵素反応を停止させる。常法により、活性炭やイオン交換樹脂による脱色・脱塩精製をする。この水溶性糖のDEは25であった。得られたDE=25の水溶性糖を35%濃度水溶液となるように調整し、該水溶性糖の固形分に対し、市販のドライイースト(日本製粉(株) ふっくらバンドライイースト)を0.5重量%添加し、攪拌下36℃で3時間処理する。酵母を煮沸失活後常法により活性炭やイオン交換樹脂による脱色・脱塩精製する。次いで濃縮乾燥を行い粉末状の水溶性糖を得た。この水溶性糖のD

Eは19であり、その組成を東ソー(株)製「TSK gel G-Oligo-PW」を用いた液体クロマトグラフィー装置により分析した。その糖組成は、単糖類は含まず、2糖類が1.4重量%、3糖類が13.3重量%、4糖類が8.8重量%、5糖類が12.6重量%、6糖類が15.0重量%、7糖類以上が48.9重量%であった。上記水溶性糖(以下オリゴ糖)42.5重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂(群栄化学工業(株)製 PL-4746、固形分50重量%)15.0重量部、水42.5重量部を混合し、表1に示すオリゴ粘結剤を得た。次に珪砂(フラタリー珪砂)100重量部に対して該オリゴ粘結剤Aを4.0重量部添加し、更にオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対してフェノールスルホン酸(固形分50重量%)10.0重量部を添加し、混練機にて、60秒間混練し鑄型造型用組成物(混練砂)を得た。混練砂を10mm×10mm×60mmテストピース金型に圧力294kPaでブローイングし、250℃に加熱した空気の熱風を圧力98kPaにて金型内に送ると共に、53.2kPaの減圧にて金型下部より吸引し、乾燥を2分間行い、最後に室温の乾燥空気を20秒間金型内に圧力98kPaで通気し、造型した。得られた鑄型の造型直後及び、恒温恒湿室(室温35℃、湿度80%)内に48時間保管した後の、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表2に示す。臭気評価方法は、気温25℃、湿度60%の条件下で、10名(女性2名を含む)の臭気パネルによる官能評価を行った。得られた官能評価値の平均値で評価した。この数値が低い程、臭気が低いことを意味する。

【実施例2】実施例1と同様にして得られたオリゴ糖30.0重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂(群栄化学工業(株)製 PL-4746)40.0重量部、水30.0重量部を混合し、表1に示すオリゴ粘結剤Aを得た。またオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表2に示す。

【実施例3】実施例1と同様にして得られたオリゴ糖42.5重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂(群栄化学工業(株)製 PL-4746)15.0重量部、水42.5重量部を混合し、表1に示すオリゴ粘結剤Aを得た。またオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒として酢酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表2に示す。

【実施例4】実施例1と同様にして得られたオリゴ糖4

2.5重量部、ユリア樹脂(群栄化学(株)製 UL-3331、固形分60重量%)12.5重量部、水45.0重量部を混合し、表1に示すオリゴ粘結剤Aを得た。またオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表2に示す。

10 【実施例5】実施例1と同様にして得られたオリゴ糖42.5重量部、メラミン樹脂(群栄化学(株)製 ML-1216 固形分60重量%)12.5重量部、水45.0重量部を混合し、表1に示すオリゴ粘結剤Aを得た。またオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表2に示す。

20 【比較例1】実施例1と同様にして得られたオリゴ糖50.0重量部、水50.0重量部を混合し、水溶性の粘結剤を得た。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表2に示す。

【比較例2】単糖類の含有量が固形分換算で3.3重量%、2糖類が17.8重量%、3糖類が14.6重量%、4糖類が13.2重量%、5糖類が9.4重量%、6糖類が9.4重量%、7糖類以上10糖以下が32.3重量%の糖組成を持つ糖50重量部と水50.0重量部を混合し、水溶性の粘結剤を得た。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。結果を表2に示す。

【比較例3】実施例1と同様にして得られたオリゴ糖42.5重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂(群栄化学工業(株)製 PL-4746)15.0重量部、水42.5重量部を混合し、表1に示すオリゴ粘結剤Aを得た。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表2に示す。

40 【比較例4】実施例1と同様にして得られたオリゴ糖15.0重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂(群栄化学工業(株)製 PL-4746)70.0重量部、水15.0重量部を混合し、水溶性の粘結剤を得た。また該水溶性粘結剤中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表2に示す。

【表1】

オリゴ粘結剤 A 及び比較例粘結剤の性状 (注 1、注 2)
(酸硬化性樹脂の種類及び酸性触媒の種類)

実施例 及び 比較例	酸硬化性樹脂種	固形分量比 オリゴ糖： 酸硬化性樹脂	酸性触媒種	酸性触媒添 加量 (注 3)
特許請求 の範囲/ 請求項 1		50 : 50 ~ 95 : 5		1 ~ 30
実施例 1	レゾール型 フェノール樹脂	85 : 15	フェノール スルホン酸	10
実施例 2	レゾール型 フェノール樹脂	60 : 40	フェノール スルホン酸	10
実施例 3	レゾール型 フェノール樹脂	85 : 15	酢酸	10
実施例 4	ユリア樹脂	85 : 15	フェノール スルホン酸	10
実施例 5	メラミン樹脂	85 : 15	フェノール スルホン酸	10
比較例 1	—	—	—	—
比較例 2	—	—	—	—
比較例 3	レゾール型 フェノール樹脂	85 : 15	—	—
比較例 4	レゾール型 フェノール樹脂	30 : 70	フェノール スルホン酸	10

注 1. 全ての粘結剤の固形分濃度は 50 wt % とした。

* 注 3. 酸硬化性樹脂 100 重量部に対する添加量を示

注 2. 乾燥硬化処理方法は、250℃のエアーで加圧に

て行った。

* 【表 2】

成型強度の経時変化及び臭気評価

実施例及び 比較例	圧縮強さ (MPa)		臭気評価 (注 4)
	0 時間	48 時間 (強度保持率)	
実施例 1	2.67	1.98 (74 %)	1.1
実施例 2	3.00	2.58 (86 %)	1.3
実施例 3	2.60	1.85 (71 %)	2.3
実施例 4	2.51	1.93 (77 %)	1.0
実施例 5	2.55	2.01 (79 %)	1.1
比較例 1	2.40	1.32 (55 %)	1.0
比較例 2	2.50	0.50 (20 %)	1.0
比較例 3	2.35	1.10 (47 %)	1.1
比較例 4	2.80	2.30 (82 %)	2.9

注 4. 成型時及び抜型時の臭気官能評価。評価数値は各
パネラーの平均点

臭気評価基準

1 : 刺激臭、不快臭をほとんど感じない。

2 : 刺激臭、不快臭を僅かに感じる。

3 : 刺激臭、不快臭を感じる。

4 : 刺激臭、不快臭を強く感じる。

2. オリゴ粘結剤中の添加剤 (補助剤、シランカップリ
ング剤、界面活性剤) を変えての比較評価実施例

50 [実施例 6] 実施例 1 と同様にして得られたオリゴ糖 4

0.0重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製 PL-4746）13.0重量部、プルラン（林原（株）製 トリグルコA）3.5重量部、水43.5重量部を混合し、表3に示すオリゴ粘結剤Aを得た。また、オリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表4に示す。

〔実施例7〕実施例1と同様にして得られたオリゴ糖36.5重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製 PL-4746）12.0重量部、大豆ペプチド蛋白（不二製油（株）製 ハイニユート）7.5重量部、水43.0重量部を混合し、表3に示すオリゴ粘結剤Aを得た。またオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表4に示す。

〔実施例8〕実施例1と同様にして得られたオリゴ糖42.0重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製 PL-4746）15.0重量部、シランカップリング剤（日本ユニカー（株）製 A-1100）0.5重量部、水42.5重量部を混合し、表3に示すオリゴ粘結剤Aを得た。またオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表4に示す。

〔実施例9〕実施例1と同様にして得られたオリゴ糖42.0重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製 PL-4746）14.8重量部、フッ素系界面活性剤（住友スリーエム（株）製 FC-

129）0.6重量部、水42.6重量部を混合し、表3に示すオリゴ粘結剤Aを得た。またオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表4に示す。

〔実施例10〕実施例1と同様にして得られたオリゴ糖40.0重量部、水溶性レゾール型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製 PL-4746）14.3重量部、カゼイン（日成共益（株）製）3.5重量部、シランカップリング剤（日本ユニカー（株）製 A-1100）0.5重量部、フッ素系界面活性剤（住友3M（株）製 FC-129）0.2重量部、水41.5重量部を混合し、表3に示すオリゴ粘結剤Aを得た。またオリゴ粘結剤A中の酸硬化性樹脂の固形分100重量部に対して、酸性触媒としてフェノールスルホン酸を10.0重量部添加混合した。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表4に示す。

〔比較例5〕実施例1と同様にして得られたオリゴ糖42.5重量部、大豆ペプチド蛋白（不二製油（株）製 ハイニユート）7.5重量部、水50.0重量部を混合し、水溶性の粘結剤を得た。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表4に示す。

〔比較例6〕実施例1と同様にして得られたオリゴ糖49.5重量部、シランカップリング剤（日本ユニカー（株）製 A-1100）0.5重量部、水50.0重量部を混合し、水溶性の粘結剤を得た。以下実施例1と同様の方法にて鑄型を造型し、曲げ強度を測定した。また、造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表4に示す。

【表3】

オリゴ粘結剤 A 及び比較例粘結剤の性状（注 1、注 2、注 3、注 4）
（補助剤、シランカップリング剤、界面活性剤の添加）

実施例及び比較例	オリゴ粘結剤の併用成分（注 5）			
	補助剤	シランカップリング剤	界面活性剤	
特許請求の範囲／請求項 3	1～30	—	—	酸硬化性樹脂添加の有無
特許請求の範囲／請求項 4	—	0.1～5	—	
特許請求の範囲／請求項 5	—	—	0.01～5	
実施例 1	—	—	—	有
実施例 6	7.5	—	—	有
実施例 7	17.6	—	—	有
実施例 8	—	1.0	—	有
実施例 9	—	—	1.0	有
実施例 10	7.5	1.0	0.33	有
比較例 5	17.6	—	—	無
比較例 6	—	1.0	—	無

注 1. 全ての粘結剤の固形分濃度は 5 0 w t % とした。

注 2. 実施例における粘結剤はオリゴ糖：酸硬化性樹脂＝8 5：1 5 の固形分比を持つ。

注 3. 全ての粘結剤はフェノールスルホン酸を酸硬化性樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部含む。

* 注 4. 乾燥硬化処理方法は、2 5 0℃のエアで加圧に行った。

注 5. 数値はオリゴ粘結剤 A の固形分 1 0 0 重量部に対する併用重量部を示す。

* 【表 4】

成型強度の経時変化及び臭気評価

実施例及び比較例	圧縮強さ (MPa)		臭気評価 (注 6)
	0 時間	48 時間 (強度保持率)	
実施例 1	2.67	1.98 (74 %)	1.1
実施例 6	2.72	2.15 (79 %)	1.0
実施例 7	2.85	2.37 (83 %)	1.4
実施例 8	2.74	2.03 (74 %)	1.1
実施例 9	2.68	1.98 (74 %)	1.1
実施例 10	3.21	2.82 (88 %)	1.2
比較例 5	2.55	1.58 (62 %)	1.4
比較例 6	2.42	1.38 (57 %)	1.1

注 6. 成型時及び抜型時の臭気官能評価。評価数値は各パネラーの平均点

臭気評価基準

1： 刺激臭、不快臭をほとんど感じない。

2： 刺激臭、不快臭を僅かに感じる。

3： 刺激臭、不快臭を感じる。

4： 刺激臭、不快臭を強く感じる。

3. 乾燥処理方法を変えての比較評価実施例

〔実施例 1 1〕 実施例 1 0 と同様にして得られたオリゴ粘結剤 A を珪砂（フラタリー珪砂） 1 0 0 重量部に対して 4. 0 重量部添加し、更に、オリゴ粘結剤 A 中の酸硬化性樹脂の固形分 1 0 0 重量部に対して、フェノールス

ルホン酸を 10.0 重量部を添加し、混練機にて 60 秒間混練し鑄型造型用組成物（混練砂）を得た。混練砂を 10mm×10mm×60mm TP 金型に圧力 294 kPa でブローイングし、250℃に加熱した N₂ の熱風を圧力 98 kPa にて金型内に送ると共に 53.2 kPa の減圧にて金型下部より吸引し、乾燥を 2 分間行い、最後に室温の乾燥空気を 20 秒間金型内に圧力 98 kPa で通気し、造型した。表 5 に乾燥処理方法、乾燥条件を示す。得られた鑄型の造型直後及び、恒温恒湿室（35℃、80%）内に 48 時間保管した後の、曲げ強度を測定した。また、造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表 6 に示す。

〔実施例 12〕実施例 11 と同様にして得られた鑄型造型用組成物（混練砂）を 10mm×10mm×60mm TP 金型に圧力 294 kPa でブローイングし、350℃に加熱した空気の熱風を圧力 98 kPa にて金型内に送ると共に、53.2 kPa の減圧にて金型下部より吸引し、乾燥を 1 分間行い、最後に室温の乾燥空気を 20 秒間金型内に圧力 98 kPa で通気し、造型した。得られた鑄型の造型直後及び、恒温恒湿室（35℃、80%）内に 48 時間保管した後の、曲げ強度を測定した。また、造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表 6 に示す。

〔実施例 13〕実施例 11 と同様にして得られた鑄型造型用組成物（混練砂）を 10mm×10mm×60mm TP 金型に圧力 294 kPa でブローイングし、25℃の空気を圧力 196 kPa にて金型内に通気することにより、乾燥を 3 分間行い造型した。得られた鑄型の造型直後及び、恒温恒湿室（35℃、80%）内に 48 時間保管した後の、曲げ強度を測定した。また、造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表 6 に示す。

〔実施例 14〕実施例 11 と同様にして得られた鑄型造型用組成物（混練砂）を 10mm×10mm×60mm TP 金型に型込めした後、図 1 に示すような上下式の密

閉容器（真空箱）1 に搬入した。真空箱内の圧力を 0.8 kPa として 3 分間保持した。得られた鑄型の造型直後及び、恒温恒湿室（35℃、80%）内に 48 時間保管した後の、曲げ強度を測定した。また、造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表 6 に示す。

〔実施例 15〕実施例 11 と同様にして得られた鑄型造型用組成物（混練砂）を 10mm×10mm×60mm TP 金型に型込めした後、図 1 に示すような上下式の密閉容器（真空箱）1 に搬入した。真空箱内の圧力を 48.0 kPa として 15 分間保持した。得られた鑄型の造型直後及び、恒温恒湿室（35℃、80%）内に 48 時間保管した後の、曲げ強度を測定した。また、造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表 6 に示す。

〔比較例 7〕実施例 11 と同様にして得られた鑄型造型用組成物（混練砂）を、10mm×10mm×60mm テストピース金型に、圧力 294 kPa でブローイングし、450℃に加熱した空気の熱風を圧力 98 kPa にて金型内に送ると共に 53.2 kPa の減圧にて金型下部より吸引し、乾燥を 1 分間行い、最後に室温の乾燥空気を 20 秒間金型内に圧力 98 kPa で通気し、造型した。得られた鑄型の造型直後及び、恒温恒湿室（35℃、80%）内に 48 時間保管した後の、曲げ強度を測定した。また、造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表 6 に示す。

〔比較例 8〕実施例 11 と同様にして得られた鑄型造型用組成物（混練砂）を 10mm×10mm×60mm テストピース金型に型込めした後、図 1 に示すような上下式の密閉容器（真空箱）1 に搬入した。真空箱内の圧力を 60.0 kPa として 20 分間保持した。得られた鑄型の造型直後及び、恒温恒湿室（35℃、80%）内に 48 時間保管した後の、曲げ強度を測定した。また、造型時及び抜型時における臭気テストを行った。結果を表 6 に示す。

【表 5】

オリゴ粘結剤 A 及び比較例粘結剤の性状 (注 7) (乾燥処理方法)

実施例 及び 比較例	固形分量比 (注 8) オリゴ糖： 酸硬化性樹脂	その他の併用成分 (注 9)			乾燥条件
		補助剤	シランカッ プリング剤	界面 活性剤	
特許請求 の範囲/ 請求項 1	50 : 50 ~ 95 : 5				
特許請求 の範囲/ 請求項 3		1 ~ 30			
特許請求 の範囲/ 請求項 4			0.1 ~ 5		
特許請求 の範囲/ 請求項 5				0.01 ~ 5	
実施例 10	85 : 15	7.5	1.0	0.33	250 °C (空気)、 加圧
実施例 11	85 : 15	7.5	1.0	0.33	250 °C (N ₂)、 加圧
実施例 12	85 : 15	7.5	1.0	0.33	350 °C (空気)、 加圧
実施例 13	85 : 15	7.5	1.0	0.33	20 °C (空気)、 加圧
実施例 14	85 : 15	7.5	1.0	0.33	0.8kPa、 減圧乾燥
実施例 15	85 : 15	7.5	1.0	0.33	48.0kPa、 減圧乾燥
比較例 7	85 : 15	7.5	1.0	0.33	450 °C (空気)、 減圧乾燥
比較例 8	85 : 15	7.5	1.0	0.33	60.0kPa、 減圧乾燥

注 7. 全ての粘結剤の固形濃度は 50 wt % とした。 * する併用重量部を示す。

注 8. オリゴ糖 : 酸硬化性樹脂の固形分量比を示す。 30 【表 6】

注 9. 数値はオリゴ粘結剤 A の固形分 100 重量部に対 *
成型強度の経時変化及び臭気評価

実施例及び 比較例	圧縮強さ (MPa)		臭気評価 (注 10)
	0 時間	48 時間 (強度保持率)	
実施例 10	3.21	2.82 (88 %)	1.2
実施例 11	3.24	2.85 (88 %)	1.2
実施例 12	3.22	2.87 (89 %)	1.5
実施例 13	3.40	3.08 (90 %)	1.1
実施例 14	2.91	2.47 (85 %)	1.1
実施例 15	2.79	2.26 (81 %)	1.1
比較例 7	2.45	1.30 (53 %)	2.0
比較例 8	1.50	1.08 (72 %)	1.1

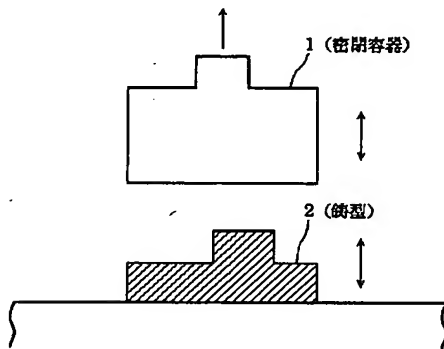
注 10. 成型時及び抜型時の臭気官能評価。 評価数値 臭気評価基準
は各パネラーの平均点 50 1 : 刺激臭、不快臭をほとんど感じない。

- 2 : 刺激臭、不快臭を僅かに感じる。
 3 : 刺激臭、不快臭を感じる。
 4 : 刺激臭、不快臭を強く感じる。

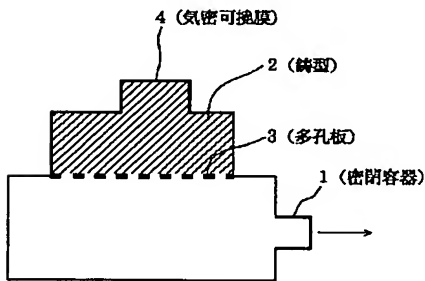
【発明の効果】以上詳述した本発明によれば、特殊な糖組成をもつ水溶性糖類と水溶性の酸硬化性樹脂、補助剤、シランカップリング剤及び界面活性剤を含むオリゴ粘結剤Aを使用することにより、高強度で耐湿性に優れ、臭気の非常に少ない鑄型を得るための鑄型造型用組成物を提供することができる。また、本発明によれば、上述した鑄型造型用組成物を熱風及び減圧乾燥により、短時間で高強度の鑄型を得ることが可能な鑄型の造型方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】



【図 3】



* 【図 1】本発明の鑄型造型方法において鑄型を密閉容器内に収め真空乾燥する方法の一例を示す説明図である。

【図 2】本発明の鑄型造型方法において鑄型を密閉容器内に収め真空乾燥する方法の他例を示す説明図である。

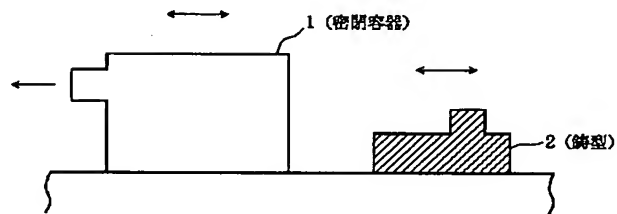
【図 3】本発明の鑄型造型方法において鑄型を密閉容器内に収め真空乾燥する方法の更に他例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 密閉容器（真空箱）
 2 鑄型
 3 多孔板
 4 気密可撓膜

*

【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

B 2 2 C 9/02
 9/12

識別記号

1 0 1

F I

B 2 2 C 9/02
 9/12

1 0 1 C
 H

(72) 発明者 大久保 明浩

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
 工業株式会社内